

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-189547

(43)Date of publication of application : 25.07.1990

(51)Int.Cl.

G03F 7/027

(21)Application number : 01-009528

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.01.1989

(72)Inventor : IMAI MASANORI
AOSHIMA CHYUUTAROU

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the above compsn. which has high sensitivity and is developable with an aq. alkaline soln. and to improve friction resistance and flawing resistance when the compsn. is used as a printing plate by incorporating a high-polymer compd. which is soluble in the specific aq. alkaline soln. and a photosensitizer into the compsn.

CONSTITUTION: The photosensitive compsn. contg. the high-polymer compd. which has at least ≥ 1 pieces of photodimerizable maleimide groups and at least ≥ 1 pieces of acid groups of 6 to 12 pKa dissociatable in the aq. alkaline soln. in the side chain and is soluble in the aq. alkaline soln. and the photorensitizer is used. The photosensitive compsn. for planographic printing plates which can be developed by an alkaline developer, is highly resistant to chemicals, friction and flawing, and prevents staining of the non-image parts is obtd. in this way.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-189547

⑬ Int. Cl.⁹

G 03 F 7/027

識別記号

5 0 4

庁内整理番号

7124-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)7月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 感光性組成物

⑯ 特 願 平1-9528

⑰ 出 願 平1(1989)1月18日

⑱ 発 明 者 今 井 昌 則 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 青 島 柱 太 郎 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外 8 名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 感光性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 側鎖に少なくとも1個以上の光二量化可能なマレイミド基と少なくとも1個以上のアルカリ性水溶液に対し解離しうる pKa が6~12の酸基を有するアルカリ性水溶液に可溶な高分子化合物と、

(2) 光増感剤と、
を含有することを特徴とする感光性組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、感光性平版印刷版に適する感光性組成物に関し、更に詳しくは、アルカリ性水溶液に可溶で光架橋型の感光性組成物に関する。

〔従来の技術及びその解決すべき課題〕

環化付加反応によって架橋する光架橋性材料は良く知られており、これらは、感光性平版印刷版、フォトレジスト等の製造に用いる感光性組成物の主要成分として用いられている。これらの架橋性材料のうちマレイミド基を側鎖に有する光架橋性ポリマーは、高感度で一部実用に供されており、又、アルカリ性水溶液への可溶化を目的として、側鎖にカルボン酸基を有するポリマーも知られている。

しかしながら、カルボン酸基を有するポリマーを、アルミニウム基板上に陽極酸化皮膜を設けた支持体上に塗布すると、現像後に、陽極酸化皮膜(酸化アルミニウム)上に、吸着されたカルボン酸基含有ポリマーが残存し、印刷時に非画像部の

汚れを生じるなど問題となっていた。さらに、カルボン酸基含有ポリマーは、アルカリ性水溶液中で非常に膨潤し易いため、画像部の耐薬品性、耐摩擦性、耐キズ性が劣るなど問題となっていた。

〔発明の目的〕

従って、本発明の目的は、アルカリ現像液で現像出来るとともに、耐薬品性、耐摩擦性及び耐キズ性に優れ、しかも非画像部に汚れを生じない平版印刷版用感光性組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、ポジ型平版印刷版用現像液、即ち、ケイ酸塩を主体とする現像液で現像出来るネガ型平版印刷版用感光性組成物を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、高感度でかつ高耐刷力であるとともに、有機溶剤をまったく含まない現像液でも現像可能な平版印刷版用感光性組成物を提供することにある。

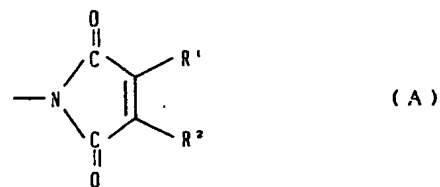
〔発明の構成〕

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、感光性組成物として、(1)側鎖に少なく

とも1個以上の光二量化可能なマレイミド基及び少なくとも1個以上のアルカリ性水溶液に対し解離しうる pK_a が6～12の酸基を有するアルカリ性水溶液に可溶な高分子化合物（以下、本発明の高分子化合物という）及び(2)光増感剤を含む感光性組成物を使用することにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明に至ったものである。

以下、本発明について詳述する。

本発明の高分子化合物は、側鎖に以下の一般式 (A) で表わされるマレイミド基を有する。

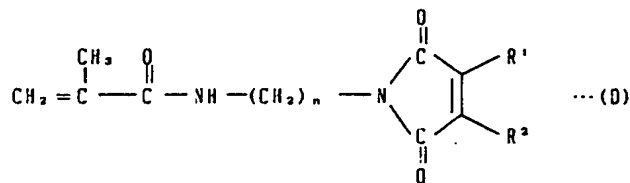
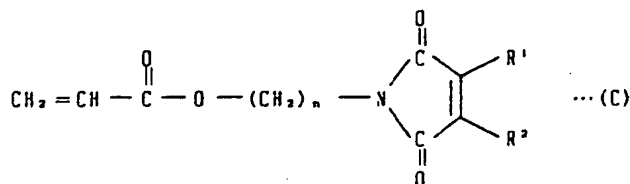
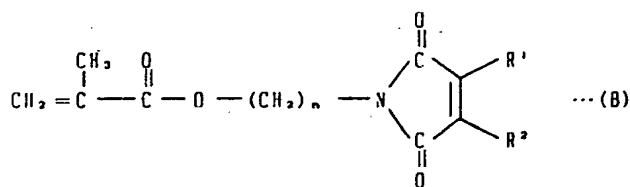


(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基を示し、 R^1 と R^2 とが一緒になって5員環又は6員環を形成していてもよ

い。尚、 R^1 及び R^2 のアルキル基としては、炭素数1～4のものが好ましく、特に好ましいのはメチル基である。又、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、イオウ原子が好ましい。)

本発明の高分子化合物は、例えば一般式 (B)

～(D)：

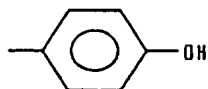


(式中、 R^1 及び R^2 は上記と同じ意味を有し、 n は整数を示し、好ましくは1から6である。)

で表わされるモノマーと、分子中にアルカリ性水溶液に対し解離しうる pK_a が6～12の酸基を有するモノマーとを公知の重合開始剤を用いて適当な溶媒中で重合することにより得られる。

アルカリ性水溶液に対し解離しうる pK_a が6～12の酸基としては、例えば下記式で表わされる基が挙げられる。



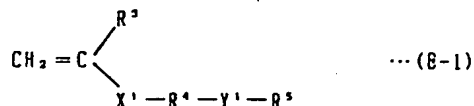


…(G)



…(H)

一般式 (E) で表わされる酸基を含むモノマーのうち本発明において好適に使用されるものは下記一般式 (E-1) で表わされるモノマーである。



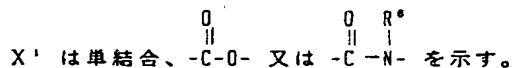
式中、 R^3 は水素又はメチル基を示す。

R^4 は単結合又は置換基を有していてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を示す。

R^5 は置換基を有していてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。

有するアクリルアミド誘導体、 p -（アセチルアミノスルホニル）フェニルメタクリレート、 p -（ベンゾイルアミノスルホニル）フェニルメタクリレート、 p -（フェニルスルホニルアミド）フェニルメタクリレート等のメタクリル酸エステル誘導体及び上記と同様の置換基を有するアクリル酸エステル誘導体、 p -（アセチルアミノスルホニル）スチレン、 p -（アセチルアミノスルホニル） α -メチルスチレン、 p -（ベンゾイルアミノスルホニル）スチレン、 p -（フェニルスルホニルアミド）スチレン、 p -（ N -（ p -メチルフェニルスルホニル）アミド）スチレン等のスチレン誘導体等が挙げられる。これらのモノマーは、塩基触媒下対応するカルボン酸とスルホニルイソシアナート化合物との脱炭酸を経由する縮合反応又は塩基触媒下カルボン酸無水物とスルホンアミド化合物との反応により合成される。

一般式 (F) で表わされる官能基を含む具体的なモノマーのうち本発明において好適に使用されるものは N -アクリロイルアクリルアミド及び



R^6 は水素又は置換基を有していてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。

Y^1 は $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-$ を示す。

ただし、 X^1 が単結合ではない場合には、 R^4 は単結合ではない。

一般式 (E-1) で表わされる具体的なモノマーとしては、例えば

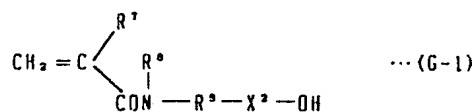
N -（メチルスルホニル）メタクリルアミド、 N -（フェニルスルホニル）メタクリルアミド、 N -（ p -メチルフェニルスルホニル）メタクリルアミド、 N -（ p -クロロフェニルスルホニル）メタクリルアミド、 N -（ p -（アセチルアミノスルホニル）フェニル）メタクリルアミド、 N -（ p -（ベンゾイルアミノスルホニル）フェニル）メタクリルアミド、 N -（ p -（フェニルスルホニルアミド）フェニル）メタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体及び上記と同様の置換基を

$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基を有するメタクリル酸誘導体及びアクリル酸誘導体である。このようなメタクリル酸誘導体及びアクリル酸誘導体としては例えば、 N -アセチルメタクリルアミド、 N -プロピオンメタクリルアミド、 N -ブタノイルメタクリルアミド、 N -ペンタノイルメタクリルアミド、 N -デカノイルメタクリルアミド、 N -ドデカノイルメタクリルアミド、 N -ベンゾイルメタクリルアミド、 N -（ p -メチルベンゾイル）メタクリルアミド、 N -（ p -クロロベンゾイル）メタクリルアミド、 N -（ナフチルカルボニル）メタクリルアミド、 N -（フェニルアセチル）メタクリルアミド、 4 -メタクリロイルアミノフタルイミド等のメタクリルアミド誘導体、及びこれらと同様の置換基を有するアクリルアミド誘導体がある。

これらのモノマーは、欧州特許 0140273号、特願昭63-115597号明細書等に記載の方法により合成される。

一般式 (G) で表わされる官能基を含むモノマーのうち、本発明において好適に使用される具体

的なものは、下記一般式 (G-1) で表わされるモノマーである。



式中、 R^7 は水素又はメチル基を示す。

R^8 は水素又は置換基を有していてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。

R^9 は単結合又は置換基を有していてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリレン基又はアラルキレン基を示す。

X^2 は置換基を有していてもよいフェニレン基又はナフチレン基を示す。

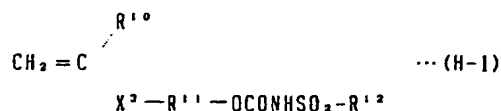
一般式 (G-1) で表わされる化合物としては、例えば、N-(p-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル)メタクリルアミド、N-(1-(5-ヒドロキシ)ナフチル)メタクリルアミド等の

R^{12} は水素又は置換基を有していてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。

一般式 (H-1) により表わされる、具体的なモノマーとしては、例えばN-(2-(フェニルスルホニルアミノカルボキシ)エチル)メタクリルアミド、N-(3-(フェニルスルホニルアミノカルボキシ)プロピル)メタクリルアミド、N-(6-(フェニルスルホニルアミノカルボキシ)ヘキシル)メタクリルアミド、N-(2-(p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボキシ)エチル)メタクリルアミド、N-(2-(p-クロロフェニルスルホニルアミノカルボキシ)エチル)メタクリルアミド、N-(p-(フェニルスルホニルアミノカルボキシ)フェニル)メタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体及び上記と同様の置換基を有するアクリルアミド誘導体、2-(フェニルスルホニルアミノカルボキシ)エチルメタクリレート、2-(フェニルスルホニルアミノカルボキシ)プロピルメタクリレート、2-

メタクリルアミド誘導体及び上記と同様の置換基を有するアクリルアミド誘導体等が挙げられる。これらの化合物は特開昭62-279327号明細書等に記載の方法により合成される。

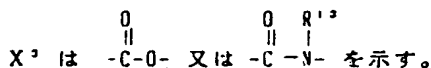
一般式 (H) により表わされる官能基を有するモノマーのうち本発明において好適に使用されるものは下記一般式 (H-1) により表わされるモノマーである。



式中、 R^{10} は水素又はメチル基を示す。

R^{11} はC、H、N及びOより選ばれた2種以上の原子より成る $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ の二価の連結基を示す。

R^{12} は置換基を有していてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。



(2-フェニルスルホニルアミノカルボキシ)エチルオキシ)エチルメタクリレート、2-(p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボキシ)エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル誘導体及び上記と同様の置換基を有するアクリル酸エステル誘導体等が挙げられる。

これらのモノマーは対応するヒドロキシル基含有化合物とスルホニルイソシアナートとの付加反応により合成される。

また、本発明の高分子化合物において一般式 (E) ~ (H) で示される酸基を公知の高分子反応により導入することも可能であるが、その導入量を制御することは困難であり、本発明においては好ましくない。

本発明の高分子化合物は、さらに上記モノマーとは異なるビニルモノマーを共存させて重合させた多元共重合体であってもよい。

このような、上記モノマーとは異なるビニルモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、

メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン類エステルなどから選ばれる重合性不飽和結合を有する化合物である。

本発明の高分子化合物を合成する際に用いられる溶媒としては、例えばエチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

これらの溶媒は、単独あるいは2種以上混合物として用いられる。

本発明の高分子化合物は、1分子当り平均2個以上のマレイミド基を側鎖に有しかつ重量平均分子量が好ましくは1000以上であり、更に好ま

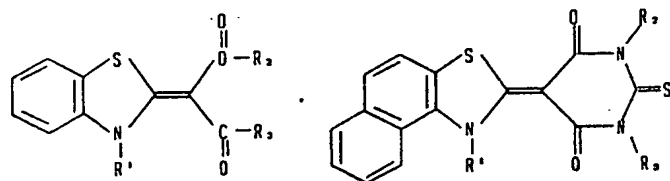
しくは、1万～30万の範囲である。本発明の高分子化合物は、好ましくは、マレイミド基を共重成分としてモル比で20%以上、更に好ましくは30%～90%含有する。

また、アルカリ性水溶液に対し溶解しうるpKaが6/12の酸基を有するモノマーは、10%以上好ましくは15%～70%で含有される。この成分は、少なすぎると、アルカリ性水溶液に対する溶解性が不十分であり、多すぎると、画像部の強度の劣化、感度の低下を起す。

本発明の高分子化合物の含有量は、感光性組成物に基づいて10～99重量%、好ましくは50～95%である。

本発明においては必要に応じて光増感剤を含有させることができる。光増感剤としては300nm以上の範囲で実際に十分な光吸収を可能にする最大吸収を有する三重項増感剤を用いるのが好ましい。このような増感剤としてはチオキサン、チオキサントン誘導体、例えば2-クロルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジメチルチオ

キサントン、メチルチオキサントン-1-エチルカルボキシレート等や5-ニトロアセナフテン等を挙げることが出来る。この他特開昭59-206425号明細書に記載されている1,2-ジシアノベンゼン、クロラニル、2,3-ジクロ-5,6-ジシアノベンゾキノン等の電子受容化合物も有効である。この他、ベンゾチアゾール系色素や、ナフトチアゾール系の色素、例えば、下記式で示される色素も有効である。



(R₁は、置換、非置換のアルキル基、R₂、R₃；水素原子又は置換、非置換のアリール基は複素環基を表わす。)

これらの増感剤の添加量は全組成物の1～20

%が好ましく、より好ましくは3～10%である。

以上の他に、必要に応じてネガ作用を有するジアゾ樹脂を加えることも出来る。このようなジアゾ樹脂としては4-ジアゾ-ジフェニルアミン、1-ジアゾ-4-N,N-ジメチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N,N-ジエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-エチル-N-ヒドロキシエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-メチル-N-ヒドロキシエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-2,5-ジエトキシ-4-ベンゾイルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-ベンジルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N,N-ジメチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-モルフォリノベンゼン、1-ジアゾ-2,5-ジメトキシ-4-p-トリルメルカプトベンゼン、1-ジアゾ-2-エトキシ-4-N,N-ジメチルアミノベンゼン、p-ジアゾ-ジメチルアニリン、1-ジアゾ-2,5-ジブトキシ-4-モルフォリノベンゼン、1-ジアゾ-2,5-ジエトキシ-4-モルフォリノベンゼン、1-ジアゾ-2,

5-ジメトキシ-4-モルフォリノベンゼン、1-ジアゾ-2, 5-ジエトキシ-4-モルフォリノベンゼン、1-ジアゾ-2, 5-ジエトキシ-4-p-トリルメルカプトベンゼン、1-ジアゾ-3-エトキシ-4-N-メチル-N-ベンジルアミノベンゼン、1-ジアゾ-3-クロロ-4-N, N-ジエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-3-メチル-4-ピロリジノベンゼン、1-ジアゾ-2-クロロ-4-N, N-ジメチルアミノ-5-メトキシベンゼン、1-ジアゾ-3-メトキシ-4-ピロリジノベンゼン、3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、3-エトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、3-(n-プロポキシ)-4-ジアゾジフェニルアミン、3-イソプロポキシ-4-ジアゾジフェニルアミンのようなジアゾモノマーと、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアセトアルデヒド、イソブチルアルデヒド、又はベンズアルデヒドのような縮合剤をモル比で各々1:1~1:0.5、好ましくは1:0.8~1:0.6とし、これ

5%が適当である。

本発明の組成物中には、本発明の高分子化合物の他に、フェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン等、公知のアルカリ可溶性の高分子化合物を含有させることができる。かかるアルカリ可溶性の高分子化合物は全組成物の70重量%以下の添加量で用いられる。

以上の他に感光性組成物には更に熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えばハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカタコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用であり、また場合によっては感光層の着色を目的にして染料もしくは顔料や焼出剤としてpH指示薬等を添加することもできる。

を通常の方法で縮合して得られた縮合物と陰イオンとの反応生成物が挙げられる。陰イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化磷酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロオルト-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化磷酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

これらジアゾ樹脂の全組成物に対する添加量は0.1~1.5%が好ましく、より好ましくは0.3~

焼出し剤としては、露光によって酸を放出する感光性化合物と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。

更にジアゾ樹脂の安定化剤として、磷酸、亜磷酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、ジピコリン酸、多核芳香族スルホン酸及びその塩、スルホサリチル酸等を必要に応じて添加することができる。

上述のごとき感光性組成物を、例えば、2-メトキシエタノール、2-メトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシプロパノール、3-メトキシプロピルアセテート、メチルエチルケトン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルオキシド、エチレンジクロライドなどの適当な溶剤の単独又はこれらを適当に組合せた混合溶媒に溶解して支持体上に塗設する。その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m²~約1.0g/m²の範囲が適当であり、好ましくは0.5~5g/m²である。

本発明の感光性組成物を用いて平版印刷版を製

造する場合、その支持体としては、アルミニウム板が好ましい。アルミニウム板には純アルミニウム及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えば、けい素、銅、マンガ、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルなどの金属とアルミニウムの合金が用いられる。これらの組成物は、いくらかの鉄及びチタンに加えてその他無視し得る程度の量の不純物をも含むものである。

アルミニウム板は、必要に応じて表面処理される。例えば、砂目立て処理、珪酸ソーダ、フッ化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液へ浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第 2,714,066 号明細書に記載されているように、砂目立てしたのち珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理したアルミニウム板、米国特許第 3,131,461 号明細書に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理を行った後にアルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。上

砂目立て方法としては、機械的、化学的及び電気化学的方法のいずれの方法も有効である。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラスト研磨法、軽石のような研磨剤の水分散スラリーをナイロンブラシで擦りつけるブラシ研磨法などがあり、化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉱酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適しており、電気化学的方法としては塩酸、硝酸又はこれらの組合せのような酸性電解液中で交流電解する方法が好ましい。このような粗面化方法の内、特に特開昭55-137993号公報に記載されているような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法は、感脂性画像の支持体への接着力が強いので好ましい。

上記の如き方法による砂目立ては、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ (Ha) が 0.3 ~ 1.0 μ となるような範囲で施されることが好ましい。

このようにして砂目立てされたアルミニウム板は必要に応じて水洗及び化学的にエッチングされる。

記陽極酸化処理は、例えば、磷酸、クロム酸、硫酸、亜硫酸等の無機酸、若しくは砒酸、スルファミン酸等の有機酸又はこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

また、米国特許第 3,658,662 号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。

これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とする為に施される以外に、その上に設けられる感光性組成物との有害な反応を防ぐ為や、感光層との密着性を向上させる為に施されるものである。

アルミニウム板を砂目立てするに先立って、必要に応じて表面の圧延油を除去すること及び清浄なアルミニウム面を表出させるためにその表面の前処理を施しても良い。前者のためには、トリクレン等の溶剤、界面活性剤等が用いられている。又後者のためには水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ・エッチング剤を用いる方法が広く行われている。

エッチング処理液は、通常アルミニウムを溶解する塩基あるいは酸の水溶液より選ばれる。この場合、エッチングされた表面に、エッチング液成分から誘導されるアルミニウムと異なる被膜が形成されないものでなければならない。好ましいエッチング剤を例示すれば、塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、磷酸三ナトリウム、磷酸二ナトリウム、磷酸三カリウム、磷酸二カリウム等；酸性物質としては硫酸、過硫酸、磷酸、塩酸及びその塩等であるが、アルミニウムよりイオン化傾向の低い金属例えば亜鉛、クロム、コバルト、ニッケル、銅等の塩はエッチング表面に不必要な被膜を形成するから好ましくない。

これ等のエッチング剤は、使用濃度、温度の設定において、使用するアルミニウムあるいは合金の溶解速度が浸漬時間 1 分あたり 0.3 ~ 4.0 g/m² になるように行われるのが最も好ましいが、これを上回るあるいは下回るものであっても差支えない。

エッチングは上記エッチング液にアルミニウム

板を浸漬したり、該アルミニウム板にエッチング液を塗布すること等により行われ、エッチング量が $0.5 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲となるように処理されることが好ましい。

上記エッチング剤としては、そのエッチング速度が早いという特長から塩基の水溶液を使用することが望ましい。この場合、スマットが生成するので、通常デスマット処理される。デスマット処理に使用される酸は、硝酸、硫酸、磷酸、クロム酸、フッ酸、ホウフ化水素酸等が用いられる。

エッチング処理されたアルミニウム板は、必要により水洗及び陽極酸化される。陽極酸化は、この分野で従来より行なわれている方法で行なうことができる。具体的には、硫酸、磷酸、クロム酸、礬酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはそれらの二種類以上を組み合わせた水溶液又は非水溶液中でアルミニウムに直流または交流の電流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化被膜を形成させることができる。

陽極酸化の処理条件は使用される電解液によっ

て種々変化するので一概には決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が $1 \sim 80$ 重量%、液温 $5 \sim 70^\circ\text{C}$ 、電流密度 $0.5 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ 、電圧 $1 \sim 100 \text{ V}$ 、電解時間 $30 \text{ 秒} \sim 50 \text{ 分}$ の範囲が適当である。

これらの陽極酸化処理の内でも、とくに英国特許第 1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法及び米国特許第 3,511,661号明細書に記載されている磷酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

上記のように粗面化され、さらに陽極酸化されたアルミニウム板は、必要に応じて親水化処理しても良く、その好ましい例としては米国特許第 2,714,066号及び同第 3,181,461号に開示されているようなアルカリ金属シリケート、例えば珪酸ナトリウム水溶液または特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコニウム酸カリウム及び米国特許第 4,153,461号明細書に開示されているようなポリビニルスルホン酸で処理する方法がある。

更に、これらの処理の後に水溶液の樹脂、例えばポリアクリル酸やスルホン酸基を側鎖に有する重合体及び共重合体、その他、アルカリ性水溶液可溶性の低分子化合物、トリエタノールアミンの塩や、アラニン化合物を下塗りしたものも好適である。

本発明の感光性組成物に対する現像液としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三磷酸ナトリウム、第二磷酸ナトリウム、第三磷酸アンモニウム、第二磷酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤の水溶液が適当であり、それらの濃度が $0.1 \sim 10$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 5$ 重量%になるように添加される。

また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じて界面活性剤やアルコールなどのような有機溶媒を加えることもできる。有機溶剤として好ましいものは、ベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ブトキシエタノール、n-プロピル

アルコール等が上げられる。更に、米国特許第 3,475,171号及び同第 3,615,480号に記載されているものを挙げるができる。更に、特開昭50-26601号、特公昭56-39464号及び同56-42860号の各公報に記載されている現像液も本発明の感光性組成物を用いた印刷版の現像液として優れている。

〔発明の効果〕

本発明の感光性組成物は、高感度でかつアルカリ性水溶液で現像出来るとともに、印刷版として用いた場合には、耐摩擦性、耐キズ性にすぐれ非画像部に汚れを生じにくい。

〔実施例〕

以下、本発明を合成例、実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

合成例1

攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた 500 ml 三口フラスコにメタクリル酸 43.0 g (0.5 mole)、トリエチルアミン 50.6 g (0.5 mole)及びテトラヒドロフラン 150 ml を入れ、室温下

攪拌した。この混合物に、p-トルエンスルホン
 リソシアナート 98.6 g (0.5 mole) とテトラ
 ヒドロフラン 50 ml の混合物を滴下ロートにより
 約 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、油浴をと
 りつけ加熱還流させながら 2 時間攪拌した。反応
 終了後、水 3 l に攪拌下投入し、塩酸にて酸性と
 した。析出物をろ過により集め、ロート上でよく
 水洗した後、水 1 l に再分散させた。この分散液
 に炭酸水素ナトリウム 50 g を徐々に加えた。不
 溶物をろ別し、ろ液に塩酸を加え酸性とした。析
 出物をろ過により集めロート上でよく水洗し、乾
 燥することにより、N-(p-メチルフェニルス
 ルホニル)メタクリルアミド(pKa 7) 61 g が
 得られた。

次に、攪拌機、冷却管、滴下ロートを備えた
 500 ml 三口フラスコに N-(3-ヒドロキシ
 プロピル)ジメチルマレイミド 36.6 g (0.20
 mole)、トリエチルアミン 22.3 g (0.22 mole)
 及びジエチルエーテル 200 ml を入れ、氷水浴下
 攪拌した。この混合物にメタクリル酸クロリド

22.0 g (0.21 mole) を滴下ロートにより約 1
 時間かけて滴下した。滴下終了後、氷水浴を取り
 はずし、室温にて 2 時間攪拌した。反応終了後、
 析出物をろ別し、分液ロートに入れた。塩酸水溶
 液、炭酸ナトリウム水溶液、及び水の順でこのエ
 ーテル溶液を洗浄し、硫酸ナトリウムにて脱水し
 た。硫酸ナトリウムをろ別した後、減圧濃縮する
 ことにより 39 g の N-(3-メタクリロキシプロ
 ビル)ジメチルマレイミドが得られた。

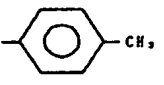
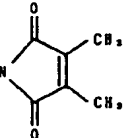
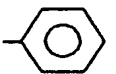
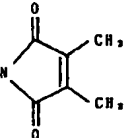
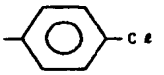
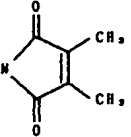
続いて、攪拌機、冷却管を備えた 300 ml 三ッ
 コフラスコに、N-(p-メチルフェニルスルホ
 ニル)メタクリルアミド 14.4 g (0.06 mole)、
 N-(3-メタクリロキシプロピル)ジメチルマ
 レイミド 35.2 g (0.14 mole)、2-メトキシ
 エタノール 115 g 及び重合開始剤としての 2,
 2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリ
 ル)(V-65)(和光純薬製) 0.497 g
 (0.002 mole) を入れ、N₂ 気流下、油浴にて
 65℃ に加熱しながら 5 時間攪拌した。反応終了
 後水 1 l に攪拌下で投入し、析出物をろ過乾燥す

ることにより 45 g の白色固体が得られた。ゲル
 パーミエーションクロマトグラフィーにより、こ
 の高分子化合物の重量平均分子量(ポリスチレン
 標準)は 45,000 であった(本発明の高分子化
 合物(a))。

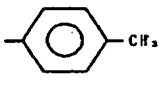
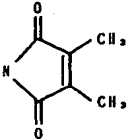
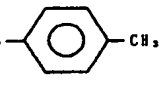
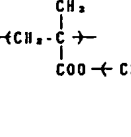
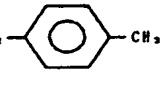
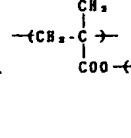
合成例 2～6

合成例 1 と同様にして、第 1 表に示す本発明の
 高分子化合物(b)～(f)を合成した。これらの高分子
 化合物の分子量はいずれも 32,000～58,000
 であった。

第 1 表

本発明の 高分子化合物	構 成 単 位	構成モル比
a	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{CONHSO}_2\text{-} \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{COO-(CH}_2\text{)}_3\text{-N} \end{array}$ 	30 : 70
b	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{CONHSO}_2\text{-} \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{COO-(CH}_2\text{)}_3\text{-N} \end{array}$ 	30 : 70
c	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{CONHSO}_2\text{-} \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{COO-(CH}_2\text{)}_3\text{-N} \end{array}$ 	35 : 65

第 1 表 (続き)

本発明の 高分子化合物	構 成 単 位	構成モル比
d	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{CONHSO}_2\text{-} \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{COO-(CH}_2\text{)}_3\text{-N} \end{array}$ 	40 : 60
e	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{CONHSO}_2\text{-} \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{COO-(CH}_2\text{)}_3\text{-N} \end{array}$ 	40 : 10 : 50
f	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{CONHSO}_2\text{-} \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{COO-(CH}_2\text{)}_3\text{-N} \end{array}$ 	40 : 5 : 55

合成例 7、8

冷却管、攪拌機を備えた1ℓ三ッロフラスコにメタノール80ml、濃塩酸134ml及び4-ニトロフタルイミド38.4g (0.2mole)を入れ、室温下で攪拌した。この反応混合物に鉄粉33.9g (0.607mole)を1時間かけて、少量ずつ加えた。(この時、フラスコ内の温度は上昇し、溶媒は還流した。)鉄粉を添加した後、フラスコ内の温度が30℃になるまで攪拌を続けた。反応終了後、この混合物を水1.4ℓに攪拌下で投入し、30分間攪拌した。析出物をろ過により取り出し、さらに水1ℓでよく洗浄後、乾燥すると、4-アミノスタルイミドの黄色固体が得られた(収量29.5g)。

次に、冷却管、攪拌機、滴下ロートを備えた、200ml三ッロフラスコに4-アミノフタルイミド16.2g (0.1mole)及びピリジン80mlを入れ、氷水浴下で攪拌した。この混合物にメタクリル酸クロリド10.5g (0.1mole)を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。

28.000であった。

合成例 11、12

攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた、300ml三ッロフラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリレート13.0g (0.1mole)及びテトラヒドロフラン100mlを入れ、室温下攪拌した。この混合物にp-トルエンスルホニルイソシアナート19.7g (0.1mole)とテトラヒドロフラン50mlの混合物を約30分間かけて滴下ロートより滴下した。滴下終了後、油浴をとりつけ1時間加熱還流した。反応終了後、この混合物を減圧下濃縮することにより、32.7gの2-(p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボキシ)エチルメタクリレート(pKa 6)得られた。

次に、合成例1と同様にして第2表に示す本発明の高分子化合物(i)及び(ii)を合成した。これらの高分子化合物の分子量はそれぞれ66,000及び32,000であった。

滴下終了後、氷水浴をとりはずし、油浴を備えつけ60℃に加熱しながら2時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水1ℓに攪拌下投入し、塩酸で酸性とした後さらに30分間攪拌した。析出物をろ過、乾燥することにより、4-(メタクリロイルアミノ)フタルイミドの(pKa 9)の黄色固体が得られた。この固体はエタノール-水の混合溶媒より再結晶することにより精製した(収量10.3g)。

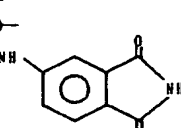
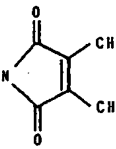
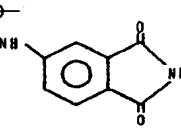
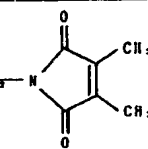
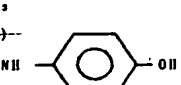
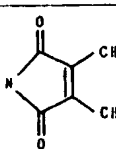
さらに、合成例1と同様にして、第2表に示す本発明の高分子化合物(iii)及び(iv)を合成した。これらの高分子化合物の分子量はそれぞれ47,000及び52,000であった。

合成例 9、10

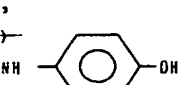
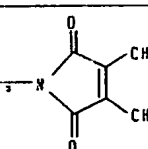

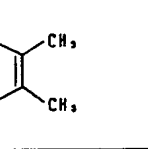

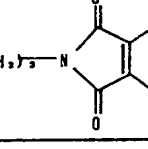
特開昭62-279327号明細書の合成例に記載されている方法にて、p-ヒドロキシメタクリルアニリド(pKa 10)を合成した。

次に、合成例1と同様にして第2表に示す本発明の高分子化合物(i)及び(ii)を合成した。これらの高分子化合物の分子量はそれぞれ22,000及び

第 2 表

本発明の 高分子化合物	構 成 単 位	構成モル比
g	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CONH} \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{N} \end{array}$ 	30 : 70
h	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CONH} \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{N} \end{array}$ 	35 : 15 : 50
i	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CONH} \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{N} \end{array}$ 	25 : 75

第 2 表 (続き)

本発明の 高分子化合物	構 成 単 位	構成モル比
j	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CONH} \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{CH})- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{N} \end{array}$ 	30 : 10 : 60
k	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONHSO}_2 \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{N} \end{array}$ 	40 : 60
l	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONHSO}_2 \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{CH})- \\ \\ \text{CN} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{N} \end{array}$ 	45 : 5 : 50

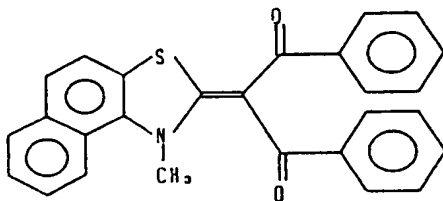
実施例 1

厚さ0.30mmのアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのバミストンの水懸濁液を用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20% NH_4OH で中和洗浄、水洗した。これを $V_A = 12.7\text{V}$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クローン/ dm^2 の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.6 μ (Ra 表示) であった。引き続いて、30%の H_2SO_4 水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、20% H_2SO_4 水溶液中、電流密度2A/ dm^2 において厚さが2.7g/ m^2 になるように陽極酸化した。

次に下記感光液〔A〕における本発明の高分子化合物の種類を変えて、4種類の感光液〔A〕-1～〔A〕-4を調整した。

感光液〔A〕-1

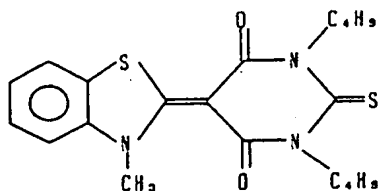
- ・合成例(a)の高分子化合物 5g



(他は〔A〕-1と同様)

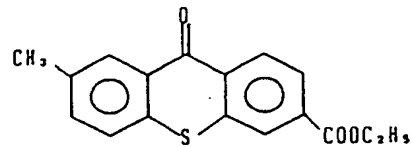
感光液〔A〕-3

- ・合成例(i)の高分子化合物 5g
- ・下記構造式で表わされる増感剤 0.3g



- ・p-ジアゾジフェニルアミンのホルムアルデヒド縮合物のPF₆塩 0.1g
- (他は〔A〕-1と同様)

- ・下記構造式で表わされる増感剤 0.4g



- ・銅フタロシアニン顔料 (CI Pigment Blue 15) の可塑剤10%分散液 1.0g
- ・F-177(大日本インキ製フッ素系ノニオン界面活性剤) 0.02g
- ・メチルエチルケトン 20
- ・メタノール 5
- ・エチレングリコールモノメチルエーテル 40

感光液〔A〕-2

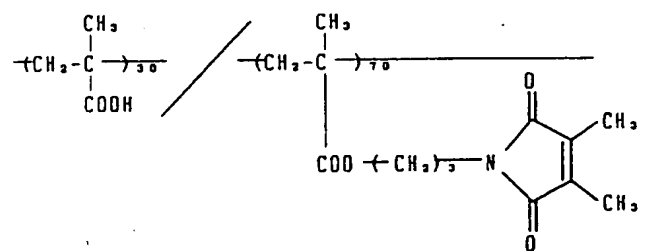
- ・合成例(ii)の高分子化合物 5g
- ・下記構造式で表わされる増感剤 0.3g

感光液〔A〕-4

- ・合成例(iii)の高分子化合物 5g
- (他は〔A〕-1と同様)

比較例 1

感光液〔A〕-1における本発明の高分子化合物に代えて、下記構造式で表わされる化合物を用いて、感光液〔B〕を調整した。



これらの感光液〔A〕-1～〔A〕-4及び〔B〕を先のアルミニウム支持体上に回転塗布機を用いて、乾燥後1.5g/ m^2 の厚さになるよう塗布し、80℃で2分間乾燥した。

このようにして得られた平版印刷版をそれぞれ

平版印刷版〔A〕-1～〔A〕-4、〔B〕とした。

露光は、真空焼粋装置を用いて、作製したサンプル上にステップウェッジ（濃度段差0.15、濃度段数15段）及び網点ネガ原画を密着させ、2KWの超高圧水銀灯を20秒間照射し、珪酸ナトリウム5wt%水溶液に約1分間浸漬して現像した。水洗、乾燥した後、得られた平版印刷版〔A〕-1～4及び〔B〕をハイデルベルク社製KOR-D型印刷機で印刷した。

印刷版の現像液の感度及び印刷性能は以下の第1表に示すとおりであった。

平版印刷版	感度 (ステップウェッジの 最高段数)	現像時の スキマに くさつき	印刷時の 非像部の 汚れ	耐刷力 (万枚)
〔A〕-1	8	良	汚れなし	5.0万
〔A〕-2	9	同	〃	5.5
〔A〕-3	8	同	〃	5.0
〔A〕-4	8	同	〃	5.0
〔B〕	8	少しキズあり	汚れ発生	4万

表-1

手続補正書（方式）

1.5.19

平成 年 月 日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示 平成1年特許願第9528号

2. 発明の名称 感光性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 (520) 富士写真フイルム株式会社

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
電話(代) 211-8741

氏名 (5995) 弁理士 中村

5. 補正命令の日付 平成1年4月25日

6. 補正の対象 明細書

7. 補正の内容 別紙のとおり

願書に最初に添付した明細書の浄書
(内容に変更なし)万八千
(代)